

BEST AVAILABLE COPY

jp08045122/pn

L4 ANSWER 1 OF 1 JAPIO COPYRIGHT 2000 JPO
ACCESSION NUMBER: 1996-045122 JAPIO
TITLE: RECORDING MEDIUM AND RECORDING METHOD
INVENTOR: MOTOMA NOBUHIRO; TANAKA KUNIYOSHI; EKUSA TAKASHI;
NAITO KATSUYUKI
PATENT ASSIGNEE(S): TOSHIBA CORP, JP (CO 000307)
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC

JP 08045122		A19960216	Heisei	(6) G11B009-00

JP
APPLICATION INFORMATION
ST19N FORMAT: JP1994-176988 19940728
ORIGINAL: JP06176988 Heisei
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined
Applications, Vol. 96, No. 2
INT. PATENT CLASSIF.:
MAIN: (6) G11B009-00
SECONDARY: (6) G11B009-08
ABSTRACT:

PURPOSE: To stabilize at room temp. and to improve controllability by forming a recording layer having a domain structure on an insulating layer on a base conductive layer.
CONSTITUTION: An insulating layer of a SiO₂, film 2 having 20nm thickness is formed by thermal oxidation method on the surface of a p-Si substrate 1 having 1.omega.cm resistivity. After the film 2 on the back of the substrate 1 is removed, Cr of 2.5nm thickness and Au of 50nm thickness are successively formed by vapor deposition to form a base electrode 3. After heat treatment, the substrate is left to stand, under saturated vapor pressure of hexamethyl disilazane for three days to make the film 2 on the substrate 1 surface hydrophobic. Diamine is vapor deposited on the film 2 on the substrate 1 thus formed to form a recording layer 4 having a domain structure. Voltage Vtip is impressed on an AFM probe electrode 12 and the probe is brought into contact with the diamine domain for about 1sec to inject electric charges for writing. Reading is performed by keeping the probe in 10nm distance from the domain and impressing AC voltage on the probe to evaluate the surface potential. By this method, single charges can be injected and detected in the layer 4 with good controllability even at room temp. and a recording state according to charge numbers can be set, and the operation can be stabilized.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-45122

(43) 公開日 平成8年(1996)2月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B	9/00	9075-5D		
	9/08	9075-5D		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平6-176988

(22) 出願日 平成6年(1994)7月28日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 源間 信弘

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 田中 国義

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 江草 俊

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

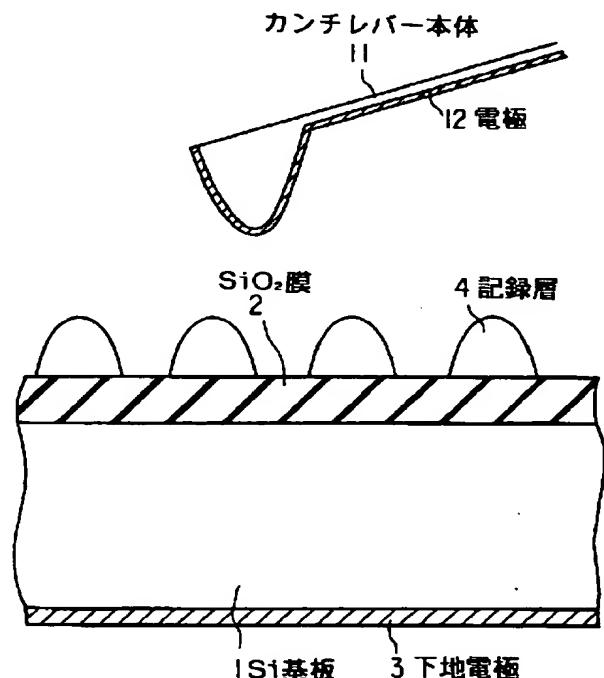
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録媒体および記録方法

(57) 【要約】

【目的】 電荷の個数を記録機能として有し、室温で安定に動作するとともに制御性にも優れた記録媒体を提供する。

【構成】 下地導体層(1)と、該下地導体層(1)上に形成された絶縁層(2)と、該絶縁層(2)上にドメイン構造をなして形成された、電荷蓄積が可能な材料からなる記録層(4)とを有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下地導体層と、該下地導体層上に形成された絶縁層と、該絶縁層上にドメイン構造をなして形成された、電荷蓄積が可能な材料からなる記録層とを具備してなり、前記絶縁層の厚さを d (nm)、前記絶縁層の比誘電率を ϵ 、前記記録層を構成する各ドメインの面積を S (nm²) としたとき、

$$d / (S \epsilon) \geq 2.86 \times 10^{-3}$$

の関係を満たすことを特徴とする記録媒体。

【請求項 2】 前記各ドメインの面積 S (nm²) が 10000 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の記録媒体。

【請求項 3】 前記電荷蓄積が可能な材料がドナー性有機分子及びアクセプター性有機分子のいずれか 1 種であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の記録媒体。

【請求項 4】 電圧が印加された探針を請求項 1 記載の記録媒体の記録層を構成する所定のドメインに接触させて該ドメインに電荷を注入して記録し、電圧が印加された探針をドメインと非接触な状態で走査してドメインに注入された電荷を検出し、記録時とは逆の極性の電圧が印加された探針を所定のドメインに接触させて該ドメインに注入された電荷を消去することを特徴とする記録方法。

【請求項 5】 前記ドメインに注入された電荷の個数に応じた記録状態が設定されていることを特徴とする請求項 4 記載の記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は記録媒体およびこの記録媒体に対する記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の微細加工技術の発展により、微小なトンネル接合を形成することが可能になり、電子の粒子性に起因するクーロンブロック現象を利用した、単一電子素子の研究が盛んに行われつつある。単一電子トンネル現象を観測するためには、電子 1 個のトンネリングに伴う静電エネルギーの変化が熱エネルギーよりも十分大きい必要がある。この条件を満足するためには、接合容量が極めて小さい接合を形成する必要があるが、現状における半導体や金属の加工寸法の限界から室温で単一電子トンネル効果を観測しうる素子を形成することは極めて困難である。このため、これまで報告されている単一電子トンネル現象のほとんどは極低温の条件下で観測されたものである。

【0003】 単一電子効果を素子に応用する場合、極低温ではなく室温で動作することが有利であることはいうまでもない。そこで、これまでに室温において観測された単一電子効果の報告例について説明する。

【0004】 (1) Yanoらは、ポリシリコンのグレインをチャンネルに用いたメモリを報告している (K. Y

ano et al., IEDM Tech. Digest, p. 541 (1993))。彼らは、アモルファスシリコンの薄膜をアニールすることにより、厚さ 4 nm、グレインサイズ 10 nm のポリシリコンのグレインを多数含むチャンネルを形成し、ゲート長 100 nm、ゲート幅 100 nm、ゲート酸化膜厚 150 nm の素子を作製した。この素子では、ゲート電極からポリシリコングレインへトンネリングした電子 1 個がチャンネル近傍のグレインにトラップされた結果として生じるしきい値電圧の不連続な変化が検出されている。このポリシリコングレインは容量が極めて小さく、室温でのクーロンブロック現象を観測するのに適している。しかし、この素子はチャンネルに多数のポリシリコングレインが存在する構造を有しており、ゲート電極からどのグレインに電子がトンネルするか不確定である。また、単一電子が注入される領域と電流が流される領域とが同一のチャンネルであり両者が空間的に分離されていないため、ポリシリコングレイン内に形成された伝導チャンネルと電子 1 個をトラップするグレインとの位置関係も不確定である。その結果、単一電子トンネル効果を起こす電圧値、しきい値電圧の変化幅などの素子特性の制御性や再現性に欠けるという問題がある。

【0005】 (2) Nejoらは、走査型トンネル顕微鏡 (STM) の探針を用いて液晶分子を介したトンネル電流の観測を報告している (H. Nejo, Nature 353, 640 (1991)、根城ら、信学技報, vol. 93, No. 524, p. 25)。彼らは、絶縁基板上に島状金属膜を形成し、その上に液晶分子の液滴を滴下し、島と島との間に液晶分子を配置した構造体を形成した。このような構造体に STM 探針を接近させて電位を変化させることにより、階段状の電流特性が観測されている。また、島状金属膜の両端に外部電極を接続して定電流駆動した場合、STM 探針の電位を変化させることにより、島状金属膜両端の電圧が周期的に変化することが確認されている。この構造体では、金属島の大きさ、島と島との間隔、液晶分子の大きさはいずれもほぼ 2 nm であり、液晶分子と金属の島とが二次元のトンネル接合アレイを形成して、室温でのクーロンブロック現象が可能になったと考えられる。しかし、このような二次元アレイの両端の電極間の間隔は μm オーダーであり、その間には多数のトンネル接合が存在している。多数のトンネル接合を 1 つの STM 探針で制御することは原理的に不可能であるため、素子特性の制御性は著しく悪くなる。また、電流がどの金属島や液晶分子を流れるかを特定することはできず、電流特性の再現性にも欠ける。

【0006】 (3) Barrettらは、STM や原子間力顕微鏡 (AFM) の探針を用いて、原子・分子レベルでの超高密度記録を目指した研究を報告している (J. Appl. Phys. 70, 2725 (199

1))。彼らは、 $\text{Si} \backslash \text{SiO}_2 \backslash \text{SiN}$ という構造体に、金属コートしたAFM探針を電圧を印加した状態で接触させることにより、 Si から SiN へ電荷をトンネル注入させて、 SiN への電荷の書き込みを行っている。得られた電荷分布は最小のもので半値幅75nmであり、 SiN にトラップされた電荷の密度は $1.4 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ である。これは電荷の個数に換算して600個程度に相当し、電荷の個数としては上述した単一電子素子の場合よりオーダー的に多い。したがってこの構造では書き込まれる電荷の個数を制御することは原理的に困難であり、電荷の個数に応じて記録状態を設定するような素子動作は不可能と考えられる。

【0007】(4)特開平3-263633号公報には、STMの探針を用いて、光導電体上に形成された金属などの島状構造体またはグレイン構造に電荷を注入し、これをメモリに用いることが提案されている。しかし、この提案でも注入される電荷の個数については何ら記述がなく、電荷の個数そのものを制御することは原理的に困難と考えられる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、微細加工技術の進展と、STMやAFMなどの探針を用いた評価・操作技術の進展により、局所的な領域での電荷の個数を制御し、特に単一電子の挙動を制御することを動作原理とする素子の実現が期待されている。しかし現状では、室温で動作し、かつ動作の制御性に優れた素子は実現していない。

【0009】本発明の目的は、注入される電荷の個数に応じた記録状態を設定することが可能であり、室温で安定に動作するとともに制御性にも優れた新規な動作原理に基づく記録媒体および記録方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段と作用】本発明の記録媒体は、下地導体層と、該下地導体層上に形成された絶縁層と、該絶縁層上にドメイン構造をなして形成された、電荷蓄積が可能な材料からなる記録層とを具備するものである。

【0011】ここで、記録層がドメイン構造をなすということは、記録層が電氣的に分離された多数の島状の微小領域からなっていることを意味する。本発明の記録媒体は、絶縁層の厚さを d (nm)、絶縁層の比誘電率を ϵ 、記録層を構成する各ドメインの絶縁層との接触面積を S (nm^2)としたとき、

$$d / (S \epsilon) \geq 2.86 \times 10^{-3} \quad (1)$$

の関係を満たすことを特徴としている。

【0012】本発明の記録方法は、電圧が印加された探針を本発明に係る記録媒体の記録層を構成する所定のドメインに接触させてそのドメインに電荷を注入して記録し、電圧が印加された探針をドメインと非接触な状態で

走査してドメインに注入された電荷を検出し、記録時とは逆の極性の電圧が印加された探針を所定のドメインに接触させてそのドメインに注入された電荷を消去することを特徴とするものである。

【0013】上記探針とはSTMやAFMに用いられるものと同等のものであり、例えば絶縁体からなるカンチレバーの先端に突起(チップ)を設けた形状をなし、カンチレバー本体のチップ側の表面にCr、Auなどの導体からなる電極を形成した構造を有する。このような探針を用いれば、以下、本発明をさらに詳細に説明する。

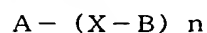
【0014】本発明の記録媒体を構成する下地導体層としては、例えばシリコンなどの半導体や金属からなる基板が挙げられるが、特に限定されない。なお、半導体からなる下地導体層の裏面にさらにCr、Auなどの下地電極を形成してもよい。また、絶縁層としては、シリコン酸化膜などが挙げられるが、特に限定されない。

【0015】本発明の記録媒体を構成する記録層を構成する材料の条件としては、ドメイン構造を形成することが可能であること、および探針表面の電極材料の仕事関数に近い電子準位を有しており、探針からその電子準位へ電子または正孔が制御性よく注入され電荷蓄積が可能であることが挙げられる。

【0016】記録層に適当な材料としては、例えばドナー性もしくはアクセプター性の強い有機分子が挙げられる。記録層がドナー性分子からなる場合には、探針からその最高被占軌道(highest occupied molecular orbital, HOMO)へ正孔が注入される。記録層がアクセプター性分子からなる場合には、探針からその最低空軌道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)へ電子が注入される。なおここでのドナー性分子としては、固体結晶もしくは薄膜状態のイオン化ポテンシャルが7eV以下のものが望ましく、またアクセプター性分子としては、固体結晶もしくは薄膜状態の電子親和力が1eV以上のものが望ましい。

【0017】このような有機分子を用いてドメイン構造をなす記録層を形成するには、薄膜形成後に電子ビームやイオンビームにより加工する方法、または薄膜形成過程において二次元膜が形成されない薄い膜厚領域で薄膜成長を止める方法などが用いられる。特に、安定なアモルファス状態になりやすいドナー性分子またはアクセプター性分子の場合には、数10nm以下の膜厚領域で、直径および高さの差が少ない多数の液滴形状のドメインが形成され、本発明の記録媒体に適した全体として均一なドメイン構造をなす記録層が得られる。

【0018】ここで安定なアモルファス状態になりやすいドナー性分子またはアクセプター性分子としては、下記一般式



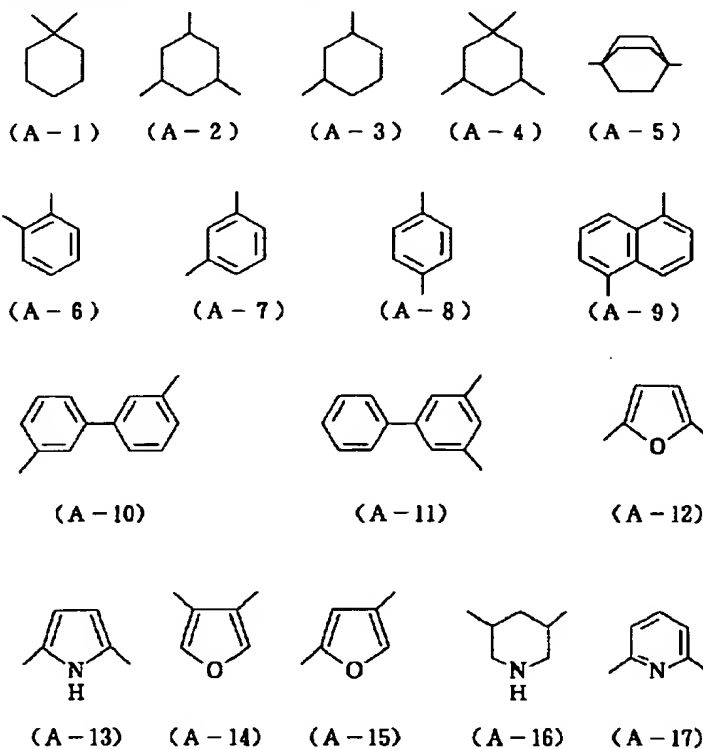
(式中、Aは芳香族骨格または脂環式骨格、Bは色素骨

格であり複数の色素骨格は同一でも異なってもよく、 n は2以上の整数、 X は連結基であり単結合でもよい。)で表されるものが挙げられる。上記一般式中、 A で示される芳香族骨格または脂環式骨格としては、例え

ば下記の(A-1)~(A-58)が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

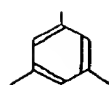
【0019】

【化1】

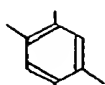


【0020】

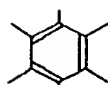
【化2】



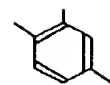
(A-18)



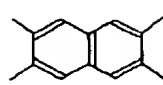
(A-19)



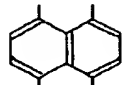
(A-20)



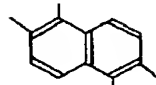
(A-21)



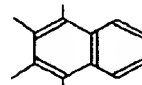
(A-22)



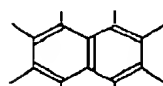
(A-23)



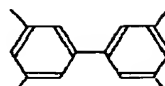
(A-24)



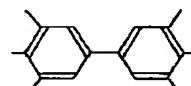
(A-25)



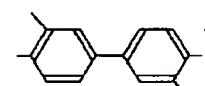
(A-26)



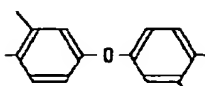
(A-27)



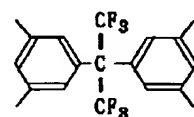
(A-28)



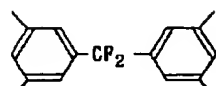
(A-29)



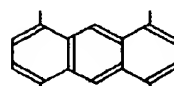
(A-30)



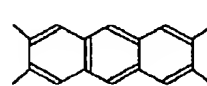
(A-31)



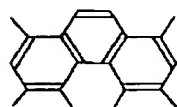
(A-32)



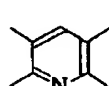
(A-33)



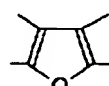
(A-34)



(A-35)



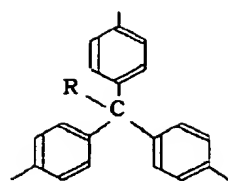
(A-36)



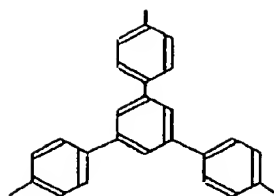
(A-37)

【0021】

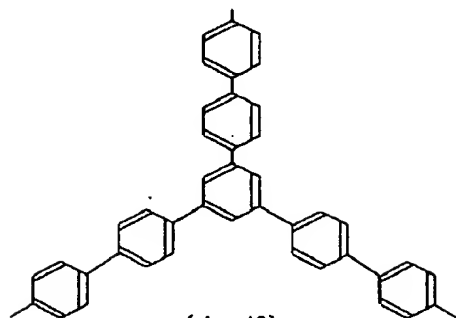
【化3】



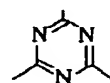
(A-38)



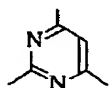
(A-39)



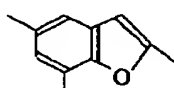
(A-40)



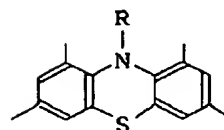
(A-41)



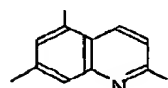
(A-42)



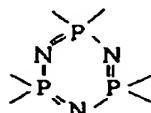
(A-43)



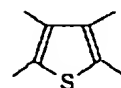
(A-44)



(A-45)



(A-46)

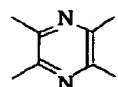


(A-47)

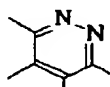
(Rは水素またはアルキル基を示す。)

【0022】

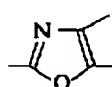
【化4】



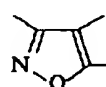
(A-48)



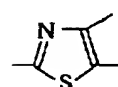
(A-49)



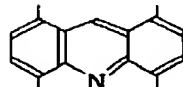
(A-50)



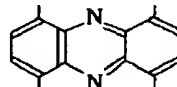
(A-51)



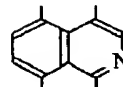
(A-52)



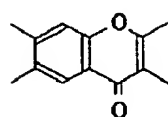
(A-53)



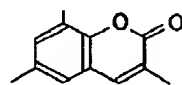
(A-54)



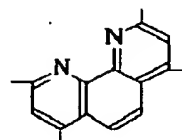
(A-55)



(A-56)



(A-57)



(A-58)

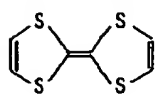
【0023】上記一般式中、Bで示される色素骨格は同じものであっても、異なるものであってもよく、それぞれ用途に応じて適宜選択すればよい。色素骨格として

は、例えば下記 (B-1) ~ (B-79) などを挙げる
ことができるが、特にこれらに限定されない。

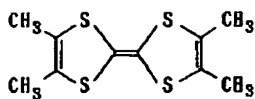
【0024】

【化 5】

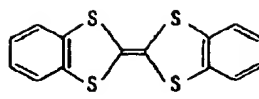
フルバレン類



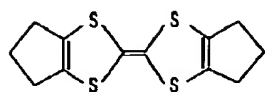
(B-1)



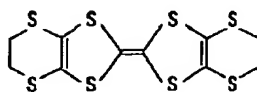
(B-2)



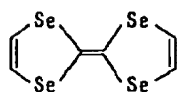
(B-3)



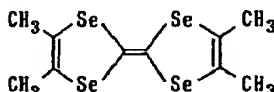
(B-4)



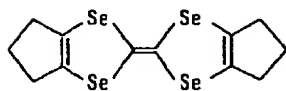
(B-5)



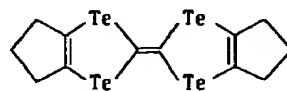
(B-6)



(B-7)



(B-8)

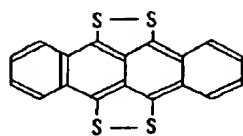


(B-9)

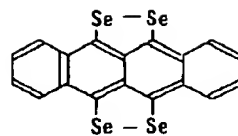
【0025】

【化 6】

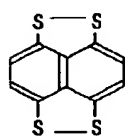
イオン含有ヘテロ環類



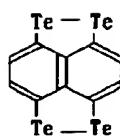
(B-10)



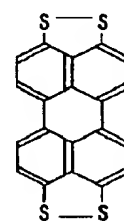
(B-11)



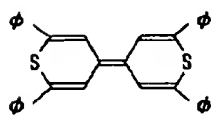
(B-12)



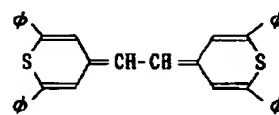
(B-13)



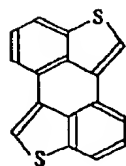
(B-14)



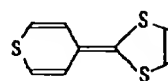
(B-15)



(B-16)



(B-17)

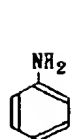


(B-18)

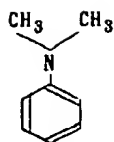
(式中φはアリール基を示す。)

【化7】

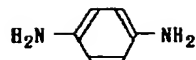
【0026】



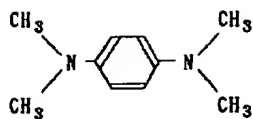
(B-19)



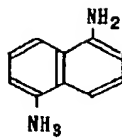
(B-20)



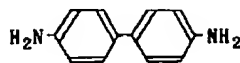
(B-21)



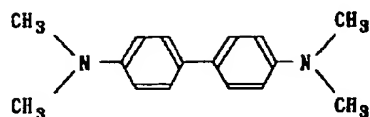
(B-22)



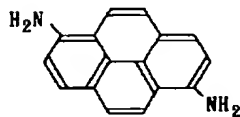
(B-23)



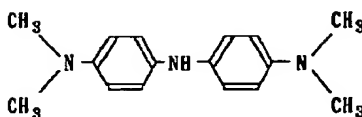
(B-24)



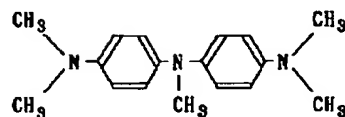
(B-25)



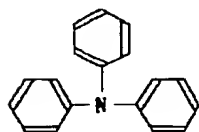
(B-26)



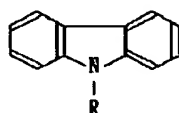
(B-27)



(B-28)



(B-29)

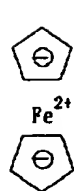


(B-30)

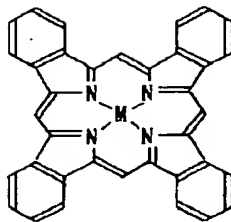
(式中Rは水素または
アルキル基を示す)

【0027】

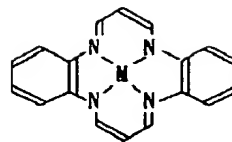
【化8】



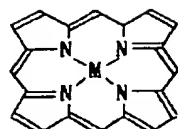
(B-31)



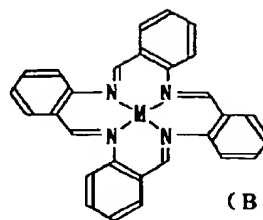
(B-32)



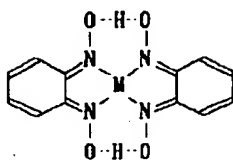
(B-33)



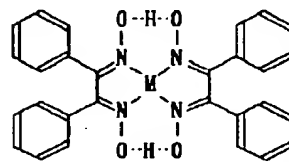
(B-34)



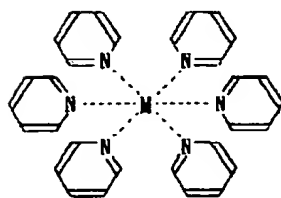
(B-35)



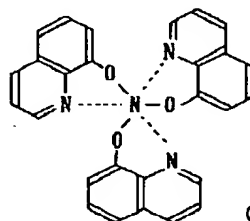
(B-36)



(B-37)



(B-38)

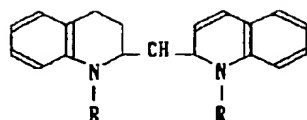


(B-39)

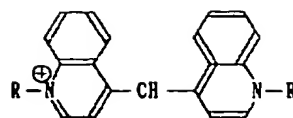
(式中Mは錯形成可能な金属イオンを示す。)

【0028】

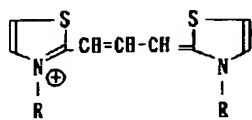
【化9】



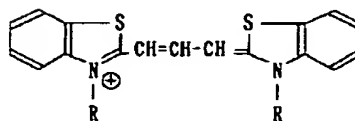
(B-40)



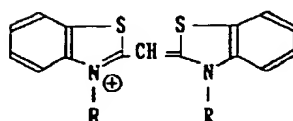
(B-41)



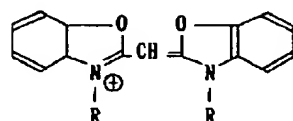
(B-42)



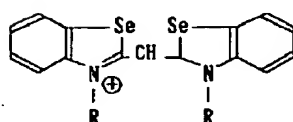
(B-43)



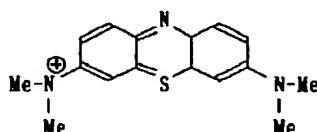
(B-44)



(B-45)



(B-46)

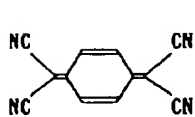


(B-47)

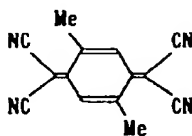
(式中 Me はメチル基、R はアルキル基を示す。)

[0029]

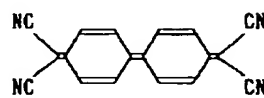
【化10】



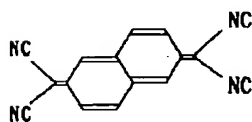
(B-48)



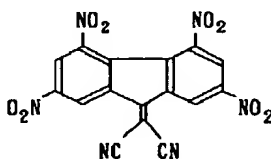
(B-49)



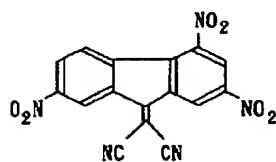
(B-50)



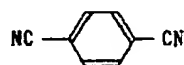
(B-51)



(B-52)



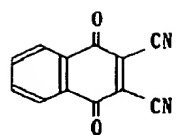
(B-53)



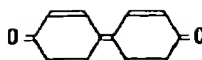
(B-54)

[0030]

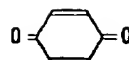
【化11】



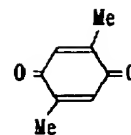
(B-55)



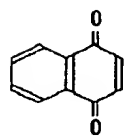
(B-56)



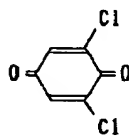
(B-57)



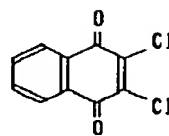
(B-58)



(B-59)



(B-60)



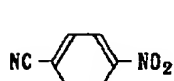
(B-61)

(式中 Me はメチル基を示す。)

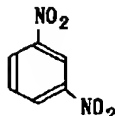
【0031】

【化12】

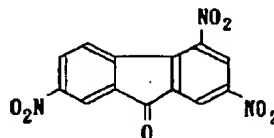
ニトロ化合物



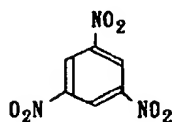
(B-62)



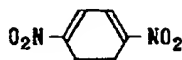
(B-63)



(B-64)



(B-65)



(B-66)

【0032】

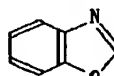
【化13】



(B-67)



(B-68)



(B-69)



(B-70)



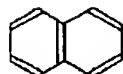
(B-71)



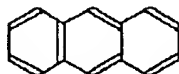
(B-72)

【0033】

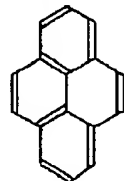
【化14】



(B-73)



(B-74)

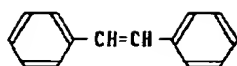


(B-75)

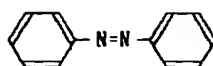
【0034】

【化15】

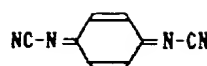
その他



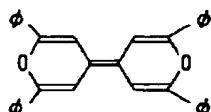
(B-76)



(B-77)



(B-78)



(B-79)

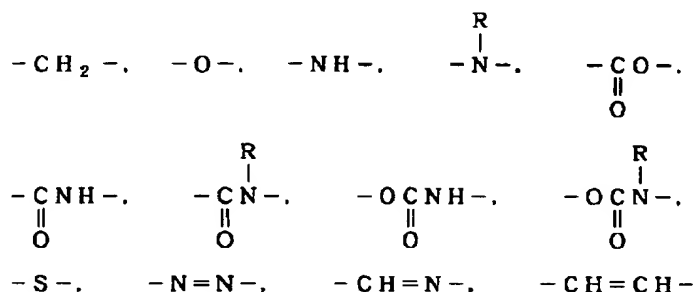
(式中φはアリール基を示す。)

【0035】なお、これらの色素骨格は、適当な置換基でさらに置換されていてもよい。特に、水素結合性の置換基、例えば水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ウレタン基、または尿素基を導入した場合には、ドメイン構造においてTgが上昇しアモルファス状態が

より安定化される。上記一般式中、Xで示される連結基としては、例えば下記のようなものが挙げられる。

【0036】

【化16】



(Rはアルキル基)

【0037】記録層に適当な材料としては、上述した有機分子の他にも、IⅤ族半導体、IⅢⅠ-V族化合物半導体もしくはIⅠ-VⅠ族化合物半導体または金属が挙げられる。半導体からなる記録層に対しては、価電子帯に正孔が、伝導帯に電子が注入される。金属からなる記録層に対しては、フェルミ準位近傍の軌道に電子または正孔が注入される。

【0038】このような半導体や金属を用いてドメイン構造をなす記録層を形成するには、薄膜形成後にレジストを用いてパターンニングする方法、薄膜形成後に電子ビームやイオンビームにより加工する方法、または薄膜形成過程において二次元膜が形成されない薄い膜厚領域で薄膜成長を止める方法などが用いられる。

【0039】次に、本発明の記録媒体に対する書き込み、読み出しおよび消去の原理と、これらの動作を制御性よく実現するために記録媒体が満たすべき条件について説明する。

【0040】いま、電圧が印加された探針を記録層を構成する所定のドメインに接触させると、そのドメインに電荷が注入されて記録がなされる。このとき、下地導体層にイメージ電荷が誘起されて局所的にコンデンサが形成される。このコンデンサの容量C(F)は、ドメインの面積すなわちドメインと絶縁層との接触面積をS(nm²)、ドメイン構造と下地導体層との間に存在する絶縁層の厚みをd(nm)、絶縁層の比誘電率をεとする

と、

$$C = 8.8 \times 10^{-21} \times \epsilon S / d \quad (2)$$

と表される。このとき注入された電荷の個数をnとすると、静電エネルギーE_{el}(eV)は、

$$E_{el} = 1.6 \times 10^{-19} \times n^2 / 2C \quad (3)$$

と表される。したがって、電荷の個数に応じて記録状態を設定するためには、注入された電荷数に対応する静電エネルギーの差が熱エネルギーよりも大きいことが必要となる。このための条件は、

$$1.6 \times 10^{-19} \times 1 / 2C \geq 0.026 \quad (4)$$

と表される。この(4)式が、室温においてドメインへの電荷の注入すなわち書き込みを行い、かつ安定に電荷を蓄積するための条件となる。

【0041】次に、直流電圧または交流電圧が印加された探針をドメインと非接触な状態で走査してドメインに注入された電荷を、例えば探針-ドメイン間に働く静電力の大きさとして検出する。この場合、ドメインに注入された電荷数に対応する静電力の値が検出可能な大きさであることが重要になる。静電力の大きさF_{el}は、ドメインの表面電位をV_s(volts)、下地導体層に対する探針の電位をV(volts)としたとき、

$$F_{el} = -A(V - V_s)^2 \quad (5)$$

と表される。ここでAは、探針のチップ先端の曲率半径、チップドメイン間の距離、ドメイン構造をなす記録層を構成する材料の誘電率、および絶縁層の誘電率に

依存した定数である。また、電荷が注入されたドメインでは、次式

$$\Delta V = 1.6 \times 10^{-19} \times n / C \quad (6)$$

で表される ΔV (volts) だけ表面電位がシフトする。

【0042】(5)式から明らかなように、この表面電位のシフトにより静電力の大きさが変化する。この表面電位のシフトまたはそれに起因した静電力の変化は、以下のようにして検出できる。例えば、探針電位を一定に保ったまま、探針を記録層表面から少し離して二次元的に走査することにより、直接的に静電力変化を検出することができる。また、探針に次式で表される周波数 ω の交流電圧を印加した場合を考える。

$$V = V_0 + V_1 \sin \omega t \quad (7)$$

このとき、静電力 F_{el} は次のように表される。

$$F_{el} = -AV_1(1 - \cos 2\omega t) / 2 - A(V_s + \Delta V - V_0)^2 + 2AV_1(V_s + \Delta V - V_0) \sin \omega t \quad (8)$$

したがって、ロックインアンプを用いて ω 成分を検波することにより、電位シフト ΔV の大きさを求めることができる。あるいは、 ω 成分を検波し、 ω 成分がゼロとなるような直流電圧 V_0 を探針に印加し、その V_0 の値から ΔV の値を求めることも可能である。なおこの場合、表面電位の分解能は 0.4 mV 程度と考えられており

(横山ら、Molecular Electronics and Bioelectronics, vol. 3, No. 2, p. 79 (1992))、極めて小さな表面電位の変化まで検出できる。いま、この分解能を 1 mV としたとき、電荷として単一の電子または正孔を検出するための条件は、

$$1.6 \times 10^{-19} \times 1 / C \geq 0.001 \quad (9)$$

と表される。

【0044】本発明では、(4)式を満足すれば(9)式も満足することは明らかである。さらに(2)式を

(4)式に代入すれば(1)式が得られる。すなわち、

(1)式で表される条件を満たす記録媒体では、単一の電子・正孔を制御性よくドメインに注入でき、しかもドメインに注入された単一の電子・正孔を容易に検出できるので、注入された電荷の個数に応じた各記録状態を設定して多値記録などを行うことも可能となる。

【0045】なお、記録層を構成する材料としてドナー性分子を用いた場合には、正孔のみが注入され、正孔の個数を記録状態として用いる。一方、アクセプター性分子を用いた場合には、電子のみが注入され、電子の個数を記録状態として用いる。また、金属または半導体を用いた場合には、電子も正孔も注入されるので上記のような極性はなく、接触時の探針電位が正の場合に正孔の個数を、負の場合に電子の個数を記録状態として用いる。さらに本発明においては記録層の記録密度を高めるうえで S (nm²) を 10000 以下に設定することが好ま

しい。

【0046】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

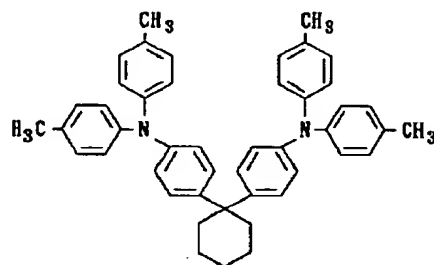
実施例 1

図1は本実施例において作製された記録媒体の断面図である。まず、下地導体層としての抵抗率 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ の p 型 Si 基板 1 の表面に、熱酸化法により厚さ 20 nm の SiO₂ 膜 2 からなる絶縁層を形成した。次いで基板裏面の SiO₂ 膜を除去した後、基板裏面に厚さ 2.5 nm の Cr および厚さ 50 nm の Au を順次蒸着して下地電極 3 を形成した。その後、熱処理を施し、さらにヘキサメチルジシラザンの飽和蒸気圧下に約 3 日間放置し、基板表面の SiO₂ 膜 2 を疎水化した。

【0047】次に、このようにして形成された Si 基板 1 表面の SiO₂ 膜 2 上に、ドナー性分子である 1, 1-ビス (N, N-ジトリルアミノフェニル) シクロヘキサン (以下、ジアミンと称する) を蒸着してドメイン構造をなす記録層 4 を形成した。ジアミンの分子構造を下記「化17」に示す。このときの蒸着条件は、真空度 $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、基板温度 20℃、クヌーセンセルの加熱温度 180℃であった。なお Si 基板の近傍に設置した水晶振動子によりジアミンの蒸着速度をモニターしたところ 0.02 nm/sec であった。本実施例においては、蒸着時間を約 50 秒に設定して、厚さ 1.0 nm に相当するジアミンを形成した。形成されたジアミンからなる記録層 4 の構造を SEM で観察したところ、直径 32 nm、高さ 7 nm の液滴状のドメインが $2.4 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ の密度で存在することが確認された。得られた記録媒体に関しては、SiO₂ の比誘電率 ϵ が 3.9 であるので、 $d / (S \epsilon)$ の値は 6.38×10^{-3} である。

【0048】

【化17】



【0049】一方、AFM探針として、バネ定数 0.5 N/m の SiN 製のカンチレバー本体 11 のチップ側の表面に、厚さ 2 nm の Cr および厚さ 20 nm の Au を順次蒸着して電極 12 を形成したものを用意した。このカンチレバー先端のチップの曲率半径は 10 nm である。

【0050】次いで、得られた記録媒体に対して以下のようにして書き込みおよび読み出しを行った。まず、A

FM探針の電極12に V_{tip} という電圧を印加した状態で、記録層を構成するジアミンドメインに約1秒間接触させ、探針からドメインへ電荷を注入して書き込みを行った後、AFM探針とジアミンドメインとを引き離す。その後、AFM探針とジアミンドメインとの距離を約10nmに保って、AFM探針に交流電圧を印加し、静電力の電圧依存性から表面電位を評価することにより読み出しを行う。 V_{tip} の値を0Vから徐々に増加させながら、この操作をくり返し行った。同一のドメインについて、接触時のAFM探針電位 V_{tip} とドメインの表面電位 V_s との関係を図2に示す。

【0051】この図からわかるように、表面電位 V_s は V_{tip} が正の極性領域で階段状の変化を示す。すなわち、 V_{tip} が0~1.1Vの範囲では V_s は0Vであるが、 V_{tip} が1.1Vのとき V_s は不連続に増加して0.11Vとなる。その後、 V_{tip} が1.1~2.2Vの範囲では V_s は0.11Vのまま変化せず、 V_{tip} が2.2Vで V_s は再度0.11Vだけ不連続に増加して0.22Vとなる。このように V_{tip} が+1.1Vだけ変化するごとに、 V_s の不連続な増加とプラトー領域が周期的に現れた。なお、 V_{tip} が負の極性領域では表面電位に変化は見られなかった。(6)式から、+0.11Vという V_s の飛び(ΔV)は、ちょうど電荷(この場合 ΔV が正であるので正孔)1個分の変化に相当し、正孔1個がドメインに注入されたことによる表面電位の変化が検出されたことがわかる。

【0052】実施例2

実施例1とほぼ同様な方法を用いたが、蒸着時間を25秒に設定し、厚さ0.5nmに相当するジアミンを形成した。形成されたジアミンからなる記録層の構造をSEMで観察したところ、直径16nm、高さ4nmの液滴状のドメインが $3.5 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ の密度で存在することが確認された。得られた記録媒体に関しては、 $d/(S\epsilon)$ の値は 2.55×10^{-2} である。

【0053】次いで、得られた記録媒体に対して実施例1と同様にして書き込みおよび読み出しを行った。このときの接触時のAFM探針電位 V_{tip} とドメインの表面電位 V_s との関係を図3に示す。この場合も表面電位 V_s は V_{tip} が正の極性領域で階段状の変化を示すが、 V_{tip} が+4.5Vだけ変化するごとに、+450mVの V_s の飛びを示した。この場合も(6)式から、+450mVという ΔV の値は、正孔1個がドメインに注入されたことによる表面電位の変化に対応していることがわかる。

【0054】比較例

実施例1とほぼ同様な方法を用いたが、蒸着時間を1000秒に設定し、厚さ20nmに相当するジアミンを形成した。形成されたジアミンからなる記録層の構造をSEMで観察したところ、直径220nm、高さ75nmの液滴状のドメインが $1.2 \times 10^{13} \text{m}^{-2}$ の密度で存在

することが確認された。得られた記録媒体に関しては、 $d/(S\epsilon)$ の値は 1.35×10^{-4} である。

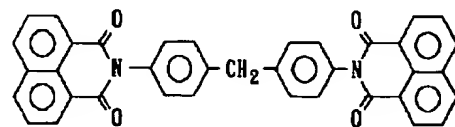
【0055】次いで、得られた記録媒体に対して実施例1と同様にして書き込みおよび読み出しを行った。このときの接触時のAFM探針電位 V_{tip} とドメインの表面電位 V_s との関係を図4に示す。この場合、表面電位 V_s は V_{tip} に対して連続的な変化を示し、階段状の変化は認められなかった。このように、この実施例では、正孔1個がドメインに注入されたことによる表面電位の変化は検出できなかった。

【0056】実施例3

記録層材料としてアクセプター性分子である下記「化18」に示すDNIBPCを用い、図1と同様な構造の記録媒体を作製した。実施例1と同様に、Si基板1の表面に SiO_2 膜2を、裏面に下地電極3をそれぞれ形成し、 SiO_2 膜2を疎水化処理した。次に、Si基板1表面の SiO_2 膜2上に、DNIBPCを蒸着してドメイン構造をなす記録層4を形成した。このときの蒸着条件は、真空度 $1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 、基板温度20℃、クヌーセンセルの加熱温度220℃であった。また、Si基板の近傍に設置した水晶振動子によりDNIBPCの蒸着速度をモニターしたところ、0.02nm/secであった。本実施例においては、蒸着時間を約125秒に設定して、厚さ2.5nmに相当するDNIBPCを形成した。形成されたDNIBPCからなる記録層4の構造をSEMで観察したところ、直径40nm、高さ10nmの液滴状のドメインが $2.0 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ の密度で存在することが確認された。得られた記録媒体に関しては、 $d/(S\epsilon)$ の値は 4.07×10^{-3} である。

【0057】

【化18】



【0058】次いで、得られた記録媒体に対して実施例1と同様にして書き込みおよび読み出しを行った。このときの接触時のAFM探針電位 V_{tip} とドメインの表面電位 V_s との関係を図5に示す。この場合実施例1と逆に、表面電位 V_s は V_{tip} が負の極性領域で階段状の変化を示した。すなわち、 V_{tip} が0~-0.72Vの範囲では V_s は0Vであるが、 V_{tip} が-0.72Vのとき V_s は不連続に減少して-72mVとなる。その後、 V_{tip} が-0.72~-1.44Vの範囲では V_s は-72mVのまま変化せず、 V_{tip} が-1.44Vで V_s は再度-72mVだけ不連続に変化して-144mVとなる。このように V_{tip} が-0.72Vだけ変化するごとに、 V_s の不連続な減少とプラトー領域が周期的に現れた。なお、 V_{tip} が正の極性領域では表面電位に変化は見られなかった。(6)式から、-72mVという Δ

V の値は、ちょうど電荷（この場合 ΔV が負であるので電子）1個分の変化に相当し、電子1個がドメインに注入されたことによる表面電位の変化が検出されたことがわかる。

【0059】実施例4

記録層材料として金属であるAuを用い、図1と同様な構造の記録媒体を作製した。実施例1と同様に、Si基板1の表面にSiO₂膜2を、裏面に下地電極3をそれぞれ形成し、SiO₂膜2を疎水化処理した。次に、Si基板1表面のSiO₂膜2上に、Auを蒸着してドメイン構造をなす記録層4を形成した。このときの蒸着条件は、真空度 1.3×10^{-4} Pa、基板温度20℃であった。また、Si基板の近傍に設置した水晶振動子によりAuの蒸着速度をモニターしたところ、0.02nm/secであった。本実施例においては、蒸着時間を約110秒に設定して、厚さ2.2nmに相当するAuを形成した。その後、500℃で1分間アニールした。形成されたAuからなる記録層4の構造をSEMで観察したところ、直径36nm、高さ10nmの液滴状のドメインが $2.5 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ の密度で存在することが確認された。得られた記録媒体に関しては、 $d/(S\varepsilon)$ の値は 4.90×10^{-3} である。

【0060】次いで、得られた記録媒体に対して実施例1と同様にして書き込みおよび読み出しを行った。このときの接触時のAFM探針電位 V_{tip} とドメインの表面電位 V_s との関係を図6に示す。この場合実施例1～3とは異なり、表面電位 V_s は V_{tip} が正の極性でも負の極性でも階段状の変化を示した。すなわち、 V_{tip} が0～90mVの範囲では V_s は0Vであるが、 V_{tip} が90mVのとき V_s は不連続に増加して90mVとなる。その後、 V_{tip} が90～180mVの範囲では V_s は90mVのまま変化せず、 V_{tip} が180mVで V_s は再度90mVだけ不連続に変化して180mVとなる。このように V_{tip} が+90mVだけ変化することにより、 V_s の不連続な増加とプラトー領域が周期的に現れた。一

方、 V_{tip} が負の極性領域でも V_{tip} が-90mVだけ変化することにより、 V_s は-90mVだけ不連続に変化した。(6)式から、90mVという ΔV の値はちょうど正孔1個分の変化に相当し、-90mVという ΔV の値はちょうど電子1個分の変化に相当していることがわかる。このようにAuからなる記録層を形成した記録媒体では、正孔1個の注入も電子1個の注入も検出できることがわかる。

【0061】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、室温においてもドメイン構造を有する記録層に単一の電荷（電子および/または正孔）を制御性よく注入し、かつ注入された電荷を容易に検出でき、注入される電荷の個数に応じた記録状態を設定することが可能で、安定に動作する記録媒体を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る記録媒体の断面図。

【図2】本発明の実施例1における記録媒体について、AFM探針電位 V_{tip} とドメインの表面電位 V_s との関係を示す特性図。

【図3】本発明の実施例2における記録媒体について、AFM探針電位 V_{tip} とドメインの表面電位 V_s との関係を示す特性図。

【図4】本発明の比較例における記録媒体について、AFM探針電位 V_{tip} とドメインの表面電位 V_s との関係を示す特性図。

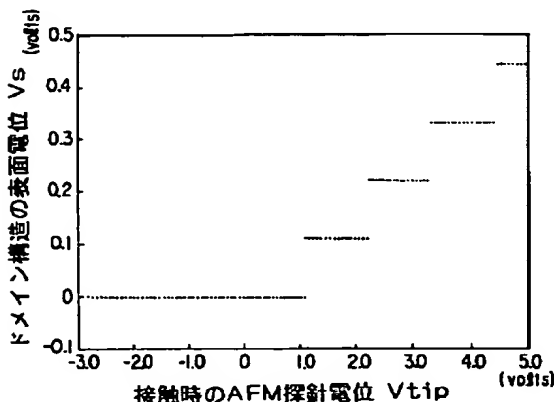
【図5】本発明の実施例3における記録媒体について、AFM探針電位 V_{tip} とドメインの表面電位 V_s との関係を示す特性図。

【図6】本発明の実施例4における記録媒体について、AFM探針電位 V_{tip} とドメインの表面電位 V_s との関係を示す特性図。

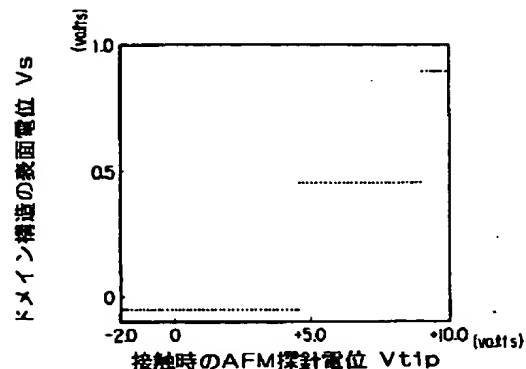
【符号の説明】

1…Si基板、2…SiO₂膜、3…下地電極、4…記録層、11…カンチレバー本体、12…電極。

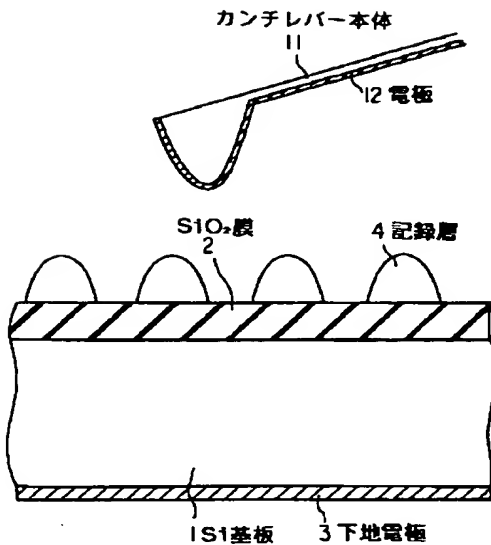
【図2】



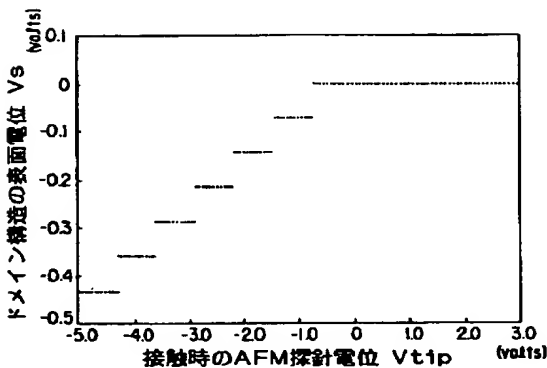
【図3】



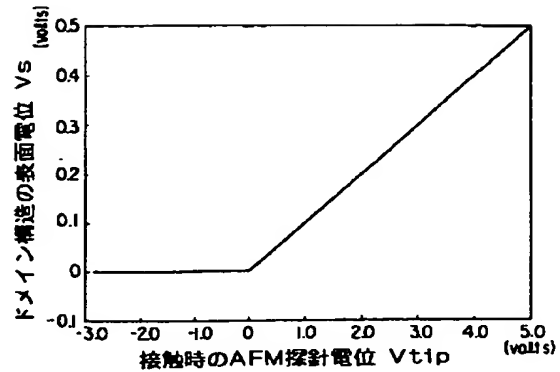
【図 1】



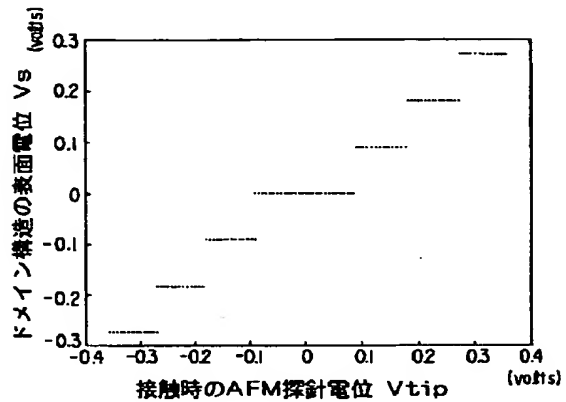
【図 5】



【図 4】



【図 6】



【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 8 月 2 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下地導体層と、該下地導体層上に形成された絶縁層と、該絶縁層上にドメイン構造をなして形成された、電荷蓄積が可能な材料からなる記録層とを具備してなり、前記記録層がドナー性有機分子またはアクセプター性有機分子からなり、前記絶縁層の厚さを d (nm)、前記絶縁層の比誘電率を ϵ 、前記記録層を構成す

る各ドメインの面積を S (nm²) としたとき、

$$d / (S \epsilon) \geq 2.86 \times 10^{-3}$$

の関係を満たすことを特徴とする記録媒体。

【請求項 2】 前記各ドメインの面積 S (nm²) が 10000 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の記録媒体。

【請求項 3】 電圧が印加された探針を請求項 1 記載の記録媒体の記録層を構成する所定のドメインに接触させて該ドメインに電荷を注入して記録し、電圧が印加された探針をドメインと非接触な状態で走査してドメインに注入された電荷を検出し、記録時とは逆の極性の電圧が印加された探針を所定のドメインに接触させて該ドメインに注入された電荷を消去することを特徴とする記録方

法。

【請求項 4】 前記ドメインに注入された電荷の個数に応じた記録状態が設定されていることを特徴とする請求項 3 記載の記録方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】上記探針とは STM や AFM に用いられるものと同等のものであり、例えば絶縁体からなるカンチレバーの先端に突起（チップ）を設けた形状をなし、カンチレバー本体のチップ側の表面に Cr、Au などの導体からなる電極を形成した構造を有する。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】削除

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】削除

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】 $V = V_0 + V_1 \sin \omega t$ (7)

このとき、静電力 F_{el} は次のように表される。

$$F_{el} = -A V_1^2 (1 - \cos 2\omega t) / 2 - A (V_s + \Delta V - V_0)^2 + 2 A V_1 (V_s + \Delta V - V_0) \sin \omega t$$

$\sin \omega t$ (8)

したがって、ロックインアンプを用いて ω 成分を検波することにより、電位シフト ΔV の大きさを求めることができる。あるいは、 ω 成分を検波し、 ω 成分がゼロとなるような直流電圧 V_0 を探針に印加し、その V_0 の値から ΔV の値を求めることも可能である。なおこの場合、表面電位の分解能は 0.4 mV 程度と考えられており（横山ら、Molecular Electronics and Bioelectronics, vol. 3, No. 2, p. 79 (1992)）、極めて小さな表面電位の変化まで検出できる。いま、この分解能を 1 mV としたとき、電荷として単一の電子または正孔を検出するための条件は、

$$1.6 \times 10^{-19} \times 1 / C \geq 0.001 \quad (9)$$

と表される。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】削除

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】削除

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図 6

【補正方法】削除

【手続補正 9】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 6

【補正方法】削除

フロントページの続き

(72) 発明者 内藤 勝之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.